



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 400 305 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.07.1996 Patentblatt 1996/28

(51) Int. Cl.⁶: B41M 5/26, C08K 11/00
// (C08K11/00, 3:22),
(C08K11/00, 3:32)

(21) Anmeldenummer: 90106763.7

(22) Anmeldetag: 09.04.1990

(54) Mit Laserlicht beschriftbare hochpolymere Materialien

Laser markable polymeric materials

Matériaux polymères d'inscription par laser

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 27.05.1989 DE 3917294

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.12.1990 Patentblatt 1990/49

(73) Patentinhaber: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
D-45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Schüler, Ralf, Dr.
D-4350 Recklinghausen (DE)
- Herkt-Martzky, Christian, Dr.
D-4358 Haltern (DE)
- Bartz, Wälfried, Dr.
D-4370 Marl (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 063 768
FR-A- 2 362 186

EP-A- 0 330 869
US-A- 3 935 157

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 400 305 B1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Formmassen, Halbzuge oder Fertigteile aus hochpolymeren Materialien und ihre Verwendung zur Markierung oder Beschriftung mittels Laserlicht sowie ein geeignetes Verfahren hierzu.

Zweck der Erfindung ist es, über ein Verfahren zu verfügen, mit dem man einen polymeren Werkstoff so einstellen kann, daß eine genügend kontrastreiche Beschriftung mit Laserlicht erzeugt werden kann, ohne dadurch andere Material- und Gebrauchseigenschaften zu beeinträchtigen.

Aus FR 2 362 186 ist ein Polyvinylchlorid (PVC)-Compound bekannt, das unter anderem MoO_3 in Mengen von 1 bis 8 Gewichtsprozent als flammhemmenden und rauchvermindernden Zuschlagstoff enthält.

Aus EP-0 063 768 ist ferner eine PVC-Mischung bekannt, die als Additiv ein $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ in Mengen von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent enthält; diese Mischung zeigt nicht die durch Kupferverbindungen sonst üblichen Verfärbungen. Die Mischung zeigt eine merkliche Rauchverminderung unter schwelenden oder flammenden Bedingungen und eine Verminderung der Entflammbarkeit.

Aus US-3,935, 157 ist ein elektrischer Isolierstoff aus Polycarbonat (PC) mit verbesserter Kriechstromfestigkeit bekannt. Dazu wird das PC mit einem Stoff versetzt, der üblicherweise als Katalysator für die Oxidation oder Verbrennung von PC wirkt. Dieser Zuschlagstoff ist eine Übergangsmetallverbindung mit einem positiven Oxidationspotential von größer als +0,2 Volt. Als Beispiele sind unter anderem ein Molybdän(VI)-Oxid und ein Mischkatalysator aus V_2O_5 , P_2O_5 und CuO genannt.

Es ist bekannt, die Beschriftbarkeit eines polymeren Materials mittels Laserlicht dadurch zu erzielen, daß man dem Kunststoff des Grundmaterials einen sich bei Einwirkung von Energiestrahlung verfärbenden Füllstoff beimischt. Wenn man die Füllstoffkosten niedrig halten will, wird der Füllstoff dem Kunststoff des Grundmaterials nur partiell beigemischt (DE-OS 29 36 926). Insbesondere kann man nach Einarbeiten von Ruß oder Graphit als Füllstoff im Konzentrationsbereich von 0,08 bis 0,125 % auf der Kunststoffoberfläche eine kontrastreiche helle Beschriftung in der natürlichen Farbe des Kunststoffes auf schwarzem Grund durch Laserbestrahlung erzeugen. Den Weißgrad der Schriftzeichen kann man durch optische Aufheller verbessern, die den Pigmenten beigelegt werden und die durch das Laserlicht nicht zerstört werden (DE-PS 30 44 722).

Weiterhin sind Formteile - bestehend aus Thermoplasten, die ein Polymer mit aromatischen Strukturen enthalten - bekannt, die eine sehr gute Schwarzfärbung infolge der Laserbestrahlung auch ohne einen verfärbbaren Zuschlagstoff zeigen. Die verschiedenen Thermoplast-Typen reagieren jedoch sehr unterschiedlich; größere Abstimmungen in den Verfahrensparametern und gegebenenfalls auch in den Werkstoff-Modifikationen sind notwendig. Eine auf das Laserlicht optimal eingestellte Einfärbung ist erforderlich, deren Lichtstabilität

sich in dem für die jeweilige Produktklasse üblichen Rahmen hält. Bei größeren Formteilen ergeben sich in Abhängigkeit vom Thermoplast-Typ Einschränkungen bei der Verarbeitung (Kunststoffe 78 (1988), Heft 8, Seiten 688 bis 691).

Durch das Mischen von Polycarbonat mit 10 bis 50 % aromatischem Polyester entsteht ein gut laserbeschriftbarer Werkstoff mit guter Warmestabilität und Spannungsrißbeständigkeit (EP-0 249 082).

Schließlich ist ein Verfahren zur Laserbeschriftung von hochmolekularem organischen Material bekannt, bei dem durch Einarbeiten von Zuschlagstoffen eine gute Beschriftbarkeit erzielt wird (EP-0 190 997). Insbesondere werden als eine Verfärbung verursachende Zuschlagstoffe handelsübliche Pigmente und/oder polymere Farbstoffe eingesetzt. Auf der Oberfläche der mit diesen Zuschlagstoffen farbig eingestellten Werkstoffe kann mit Hilfe eines bevorzugt frequenzverdoppelten Nd-YAG-Lasers (Wellenlänge 532 nm nach Frequenzverdopplung) eine Beschriftung mit ausreichendem Kontrast erzeugt werden.

Aus EP-0 330 869 ist ein laserbeschriftbarer Kunststoff bekannt, der kleine Mengen Titandioxid und gegebenenfalls Ruß sowie einen die Kriechstromfestigkeit begünstigenden Zuschlagstoff enthält. Daraus werden laserbeschriftbare Formteile hergestellt. Zur Beschriftung wird der Lichtstrahl eines Nd-YAG-Lasers mit einer Wellenlänge 1,064 μm genutzt. Bei der Laserbeschriftung bleibt das TiO_2 in der beschrifteten Fläche erhalten und verhindert eine völlige Schwarzfärbung. Mit steigendem TiO_2 -Anteil nimmt deshalb das Kontrastverhältnis ab. EP-0 330 869 gehört nach Artikel 54 (3) und (4) EPÜ für die Vertragsstaaten DE, ES, FR, GB, IT und NL zum Stand der Technik.

Nach dem Stand der Technik kann man also einen Kunststoff so einstellen, daß er mit Laserlicht beschriftet werden kann, sei es durch Wahl eines gut laserbeschriftbaren Thermoplast-Typs oder durch Einarbeiten eines sich infolge der Laserbestrahlung verfärbenden Zuschlagstoffes. Beide Methoden führen zwar häufig zu einem Produkt, das sich ausreichend kontrastreich mit Laserlicht beschriften läßt. Jedoch werden dann weitere geforderte anwendungstechnische Werkstoffeigenschaften nur in ungenügendem Maße erfüllt. Ein modularer Aufbau eines kompletten Anwendungsprofils, wobei eine der Anforderungen die Laserbeschriftbarkeit ist, ist nach dem Stand der Technik nicht realisierbar.

Dieser Mangel wird an einem Beispiel aus der Datentechnik verdeutlicht. Bei Kappen für Computertastaturen muß das Kontrastverhältnis der beschrifteten Tastenkappen mindestens 3:1 betragen. Die Tastaturen sollen aus Kostengründen mit einer Laseranlage beschriftet werden. Neben der Anforderung "Laserbeschriftbarkeit" muß der Tastaturwerkstoff eine hohe Abriebbeständigkeit haben und in einer bestimmten Farbe eingestellt sein. Bisher ist hierfür keine befriedigende Lösung bekannt, weil nach erfolgter Materialauswahl entweder die Materialeigenschaften und die Farbeinstellung den Anforderungen entsprechen,

jedoch die Laserbeschriftbarkeit ungenügend ist, oder das Material gut laserbeschriftbar ist, aber die übrigen Materialeigenschaften nicht zufriedenstellend sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Formmassen, Halbzeuge und Fertigteile aus hochpolymarem Material zur Markierung und/oder Beschriftung mittels Laserlicht bereitzustellen. Dabei soll bei der Markierung/Beschriftung ein vorgeschriebener Mindestwert des Kontrastverhältnisses erreicht werden. Die Laserbeschriftbarkeit soll unabhängig vom Werkstofftyp und der eingestellten Farbe der Formmasse sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Formmassen - und damit die daraus hergestellten Halbzeuge und Fertigteile - aus polymerem Material zur Markierung und/oder Beschriftung mittels Laserlicht 0,02 bis 5 Massen-% eines Zuschlagstoffes enthalten, der im sichtbaren Spektralbereich (Lichtwellenlänge 400 bis 750 nm) keine oder nur eine schwache Eigenfarbe hat und der unter Einwirkung von absorbiertem Laserlicht, dessen Wellenlänge außerhalb des sichtbaren Bereiches liegt, im sichtbaren Spektralbereich eine Markierung mit großem Farbkontrast ergibt, wobei das Laserlicht durch den Zuschlagstoff absorbiert wird. Der Farbkontrast kann beispielsweise dadurch entstehen, daß sich der Zuschlagstoff unter Einwirkung von absorbiertem Laserlicht zu einem farbigen Produkt verändert. Die Wellenlänge des Laserlichtes liegt entweder im Infrarot-Bereich oberhalb 900 nm oder im Ultraviolett-Bereich unterhalb 400 nm. Als Laser kann beispielsweise ein Nd-YAG-Laser (Wellenlänge 1064 nm) oder ein Excimer-Laser (Wellenlänge 308 nm oder 351 nm) verwendet werden.

Als Zuschlagstoff werden bevorzugt 0,02 bis 4,5 Massen-% Kupfer(II)-hydroxid-phosphat (im folgenden als CHP abgekürzt) oder 0,2 bis 2,5 Massen-% Molybdän(VI)-Oxid (MoO_3) oder 0,2 bis 2,0 Massen-% Titandioxid (TiO_2) eingesetzt. Neben dem farblosen oder nur schwach gefärbten Zuschlagstoff kann die Formmasse weitere Pigmente und/oder Farbstoffe zum Zwecke der Einfärbung enthalten.

Ist der Zuschlagstoff CHP oder MoO_3 , wird Infrarotes Laserlicht z. B. mit der Wellenlänge 1064 nm verwendet. Ist der Zuschlagstoff TiO_2 , wird ultraviolettes Laserlicht z. B. mit der Wellenlänge 308 nm oder 351 nm verwendet.

Die Herstellung von CHP ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; Libethenit) ist z. B. beschrieben in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 80, Teil A, Seite 175 und Teil B, Seiten 920 bis 925. Bevorzugt wird ein CHP, das entsprechend EP-0 143 933 hergestellt wurde.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, Halbzeuge und Fertigteile zur Markierung und/oder Beschriftung mittels Laserlicht haben folgende Vorteile:

- Der eingesetzte Zuschlagstoff ist im sichtbaren Spektralbereich (400 bis 750 nm) praktisch farblos. Die einen derartigen Zuschlagstoff enthaltenden Formmassen sind mit Pigmenten und/oder Farbstoffen beliebig einfärbbar.

- Der Zuschlagstoff beeinflusst die mechanischen Eigenschaften der Formmassen, Halbzeuge und Fertigteile nicht.
- Der Zuschlagstoff hat im infraroten und/oder ultravioletten Spektralbereich ein großes Absorptionsvermögen und ist damit empfindlich gegen Infrarotes und/oder ultraviolettes Laserlicht.
- Zum Beschriften der Halbzeuge und Fertigteile wird ein Infrarot-Laser (ohne Frequenzverdopplung) oder ein Ultraviolett-Laser eingesetzt.
- Eine Vielzahl polymerer Werkstoffe - unabhängig von Werkstoff-Typ, Farbeinstellung und sonstigen eingearbeiteten Stoffen - ist bei Einhaltung anderer Materialeigenschaften mit absorbiertem Laserlicht beschriftbar.
- Die Beschriftung hat ein großes Kontrastverhältnis. Zum Steigern des Kontrastes sind keinerlei zusätzliche Hilfsmittel (wie optische Aufheller) erforderlich.
- Der eingesetzte Zuschlagstoff verursacht nur einen geringen Aufwand, auch dann, wenn die gesamte Formmasse den Zuschlagstoff in der angegebenen Konzentration enthält.
- Die auf den Halbzeugen und Fertigteilen angebrachten Zeichen haben eine hervorragende Lichtbeständigkeit.
- Auch bei großen Formteilen ergeben sich keine Einschränkungen beim Verarbeiten der Formmassen und Halbzeuge.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, Halbzeuge und Fertigteile zur Markierung und/oder Beschriftung mittels Laserlicht werden in den folgenden Beispielen weiter erläutert.

Unter "Teilen" werden Massenteile verstanden. Das Kontrastverhältnis K wird nach dem aus der Literatur bekannten Verfahren gemessen. Für dunkle Zeichen auf hellem Grund ist es definiert als Quotient von Hintergrundleuchtdichte zu Zeichenleuchtdichte. In den Beispielen 1 bis 14 wird zum Beschriften von Halbzeugen und Fertigteilen ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm im Pulsbetrieb, einer Pulsfrequenz von 8 kHz und einer Laserleistung von ca. 5 W eingesetzt. Die Beleuchtungsstärke in der Beschriftungsebene beträgt ca. $100 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die jeweils erzeugte dunkle Markierung ist gut erkennbar; ihre Oberflächenbeschaffenheit unterscheidet sich kaum von der Beschaffenheit einer unbeleuchteten Stelle.

Beispiel 1

Auf Spritzgußplatten, bestehend aus 100 Teilen Polybutylenterephthalat (PBT) und 1 Teil CHP, wird eine dunkle Beschriftung auf naturfarbenem Untergrund mit dem Kontrast $K = 7,6$ erzeugt.

Beispiel 2

Auf Spritzgußplatten analog zu Beispiel 1, die zusätzlich 1 Teil rotes Eisenoxid enthalten, wird eine

dunkle Beschriftung auf rotem Untergrund mit $K = 4,3$ erzeugt.

Beispiel 3

Auf Spritzgußplatten analog zu Beispiel 1, die zusätzlich 0,5 Teile Titanatgelb enthalten, wird eine dunkle Beschriftung auf gelbem Untergrund mit $K = 5,8$ erzeugt.

Beispiel 4

Auf Spritzgußplatten analog zu Beispiel 1, die zusätzlich 1 Teil Titandioxid enthalten, wird eine dunkle Beschriftung auf weißem Untergrund mit $K = 8,5$ erzeugt.

Beispiel 5

Auf Spritzgußplatten, bestehend aus 100 Teilen PBT und 1 Teil MoO_3 , wird eine dunkle Beschriftung auf naturfarbenem Untergrund mit $K = 3,8$ erzeugt.

Beispiel 6

Auf Spritzgußplatten, bestehend aus 100 Teilen Polyethylen und 1,5 Teilen CHP, wird eine dunkle Beschriftung auf naturfarbenem Untergrund mit $K = 7,5$ erzeugt.

Beispiel 7

Auf Spritzgußplatten, bestehend aus 100 Teilen Polypropylen und 1,5 Teilen CHP, wird eine dunkle Beschriftung auf naturfarbenem Untergrund mit $K = 7,2$ erzeugt.

Beispiel 8

Auf Spritzgußplatten, bestehend aus 100 Teilen Polystyrol und 1,5 Teilen CHP, wird eine dunkle Beschriftung auf naturfarbenem Untergrund mit $K = 8,1$ erzeugt.

Beispiel 9

Auf Spritzgußplatten, bestehend aus 100 Teilen Polyamid 6.6 und 1,5 Teilen CHP, wird eine dunkle Beschriftung auf naturfarbenem Untergrund mit $K = 7,8$ erzeugt.

Beispiel 10

Auf Spritzgußplatten, bestehend aus 100 Teilen Polyamid 6 und 1,5 Teilen CHP, wird eine dunkle Beschriftung auf naturfarbenem Untergrund mit $K = 7,7$ erzeugt.

Beispiel 11

Auf Spritzgußplatten, bestehend aus 100 Teilen Polyamid 12 und 1,5 Teilen CHP, wird eine dunkle Beschriftung auf naturfarbenem Untergrund mit $K = 6,5$ erzeugt.

Beispiel 12

Auf Kondensatorbechern, hergestellt aus einer Formmasse, die aus 100 Teilen selbstverlöschend eingestelltem PBT und 1,4 Teilen CHP besteht, wird eine dunkle Beschriftung auf gelb-grünem Untergrund mit $K = 4,8$ erzeugt.

Beispiel 13

Auf Tastenkappen, hergestellt aus einer Formmasse, die aus 100 Teilen PBT, insgesamt 0,8 Teilen verschiedener Pigmente und 1,7 Teilen CHP besteht, wird eine dunkle Beschriftung auf beigefarbenem Untergrund mit $K = 4,5$ erzeugt.

Beispiel 14

Auf Steckerleisten, hergestellt aus einer Formmasse, die aus 100 Teilen selbstverlöschend eingestelltem mit Glasfasern verstärktem PBT und 0,4 Teilen CHP besteht, wird eine dunkle Beschriftung auf fast weißem Untergrund mit $K = 3,9$ erzeugt.

In Beispiel 15 wird zum Beschriften von Halbzeugen und Fertigteilen ein Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 351 nm eingesetzt. Die Beleuchtungsstärke in der Beschriftungsebene beträgt ca. $1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die jeweils erzeugte Markierung ist gut erkennbar; ihre Oberflächenbeschaffenheit unterscheidet sich praktisch nicht von der Beschaffenheit einer unbelichteten Stelle.

Beispiel 15

Auf Tastenkappen, hergestellt aus einer Formmasse, die aus 100 Teilen PBT, insgesamt 0,7 Teilen eines blauen Pigmentes und 1 Teil Titandioxid besteht, wird eine dunkle Beschriftung auf blauem Untergrund mit $K = 3,8$ erzeugt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Formmassen, Halbzeugen oder Fertigteilen aus hochpolymerem Material, welches 0,02 bis 5 Massen-% eines Zuschlagstoffes enthält, der im sichtbaren Spektralbereich (Wellenlänge 400 nm bis 750 nm) keine oder nur eine schwache Eigenfarbe hat und der unter Einwirkung von absorbiertem Laserlicht, dessen Wellenlänge außerhalb des sichtbaren Bereichs liegt, im sichtbaren Spektralbereich eine Markierung mit großem Farbkontrast ergibt, zur Markierung oder Beschriftung

- mittels Laserlicht, wobei das Laserlicht durch den Zuschlagstoff absorbiert wird.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1 zur Markierung oder Beschriftung mittels Laserlicht im Infrarot-Bereich (oberhalb 900 nm).
 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 zur Markierung oder Beschriftung mittels Laserlicht im Ultraviolett-Bereich (unterhalb 400 nm).
 4. Verwendung gemäß Anspruch 2 zur Markierung oder Beschriftung mit einem Nd-YAG-Laser (Wellenlänge 1 064 nm).
 5. Verwendung gemäß Anspruch 3 zur Markierung oder Beschriftung mit einem Excimer-Laser (Wellenlänge 308 nm oder 351 nm).
 6. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Zuschlagstoff 0,02 bis 4,5 Massen-% Kupferhydroxid-phosphat oder 0,2 bis 2,5 Massen-% Molybdän(VI)-Oxid verwendet werden.
 7. Verfahren zum Beschriften oder Markieren mittels Laserlicht von Formmassen, Halbzeugen oder Fertigteilen aus hochpolymerem Material, das 0,02 bis 5 Massen-% eines Zuschlagstoffes enthält, der im sichtbaren Spektralbereich (Wellenlänge 400 nm bis 750 nm) keine oder nur eine schwache Eigenfarbe hat und der unter Einwirkung von Laserlicht, dessen Wellenlänge außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegt, im sichtbaren Spektralbereich eine Markierung mit großem Farbkontrast ergibt, gekennzeichnet durch
 - das Absorbieren des Laserlichts durch den Zuschlagstoff.
 8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch
 - das Absorbieren von Laserlicht aus dem Infrarot-Bereich (oberhalb 900 nm) durch den Zuschlagstoff.
 9. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch
 - das Absorbieren von Laserlicht aus dem Ultraviolett-Bereich (unterhalb 400 nm) durch den Zuschlagstoff.
 10. Verfahren nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch
 - das Absorbieren von Laserlicht aus einem Nd-YAG-Laser (Wellenlänge 1 064 nm) durch den Zuschlagstoff.
 11. Verfahren nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch
 - das Absorbieren von Laserlicht aus einem Excimer-Laser (Wellenlänge 308 nm oder 351 nm) durch den Zuschlagstoff.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, gekennzeichnet durch
 - das Absorbieren des Laserlichtes durch Kupferhydroxid-phosphat oder Molybdän(VI)-Oxid als Zuschlagstoff.
 13. Formmasse, Halbzeug oder Fertigteil aus hochpolymerem Material mit Ausnahme von Polyvinylchlorid enthaltend 0,02 bis 4,5 Massen-% Kupferhydroxid-phosphat.
 14. Formmasse, Halbzeug oder Fertigteil aus hochpolymerem Material mit Ausnahme von Polyvinylchlorid und Polycarbonat enthaltend 0,2 bis 2,5 Massen-% Molybdän(VI)-Oxid.

Claims

1. The use of a moulding composition, semifinished product or finished part made from high-polymeric material which contains from 0.02 to 5% by weight of an additive which has only a weak inherent colour, or none at all, in the visible spectral region (wavelengths from 400 nm to 750 nm) and which gives a mark having high colour contrast in the visible spectral region under the action of absorbed laser light whose wavelength is outside the visible region, for marking or inscription by means of laser light, the laser light being absorbed by the additive.
2. The use according to claim 1 for marking or inscription by means of laser light in the infra-red region (above 900 nm).
3. The use according to claim 1 for marking or inscription by means of laser light in the ultra-violet region (below 400 nm).
4. The use according to claim 2 for marking or inscription by means of an Nd-YAG laser (wavelength 1064 nm).
5. The use according to claim 3 for marking or inscription by means of an excimer laser (wavelength 308 nm or 351 nm).
6. The use according to one of the preceding claims, characterized in that from 0.02 to 4.5% by weight of copper hydroxide phosphate or from 0.2 to 2.5% by weight of molybdenum(VI) oxide are used as additive.
7. A process for inscription or marking by means of laser light of moulding compositions, semifinished

products or finished parts made from high-polymeric material which contains from 0.02 to 5% by weight of an additive which has only a weak inherent colour, or none at all, in the visible spectral region (wavelength of from 400 nm to 750 nm) and which gives a mark of high colour contrast in the visible spectral region under the action of laser light whose wavelength is outside the visible spectral region, characterized by

- absorption of the laser light by the additive.
8. A process according to claim 7, characterized by
- absorption of laser light from the infra-red region (above 900 nm) by the additive.

9. A process according to claim 7, characterized by
- absorption of laser light from the ultra-violet region (below 400 nm) by the additive.

10. A process according to claim 8, characterized by
- absorption of laser light from an Nd-YAG laser (wavelength 1064 nm) by the additive.

11. A process according to claim 9, characterized by
- absorption of laser light from an excimer laser (wavelength 308 nm or 351 nm) by the additive.

12. A process according to any one of claims 7 to 11, characterized by
- absorption of the laser light by copper hydroxide phosphate or molybdenum(VI) oxide as additive.

13. A moulding composition, semifinished product or finished product made from high-polymeric material, with the exception of polyvinyl chloride, containing from 0.02 to 4.5% by weight of copper hydroxide phosphate.

14. A moulding composition, semifinished product or finished part made from high-polymeric material, with the exception of polyvinyl chloride and polycarbonate, containing from 0.2 to 2.5% by weight of molybdenum(VI) oxide.

Revendications

1. Utilisation de mélanges à mouler, de semi-produits ou de pièces finies en un matériau haut polymère, qui contient de 0,02 à 5 % en masse d'un adjuvant qui, dans le domaine spectral visible (longueur d'onde de 400 à 750 nm) n'a pas de couleur propre ou n'a qu'une faible couleur propre, et qui, sous

l'action d'une lumière laser absorbée, dont la longueur d'onde est extérieure au domaine visible, donne dans le domaine visible du spectre un marquage présentant un fort contraste de couleur, pour marquage ou inscription à l'aide d'une lumière laser, la lumière laser étant absorbée par l'adjuvant.

2. Utilisation selon la revendication 1, pour marquage ou inscription à l'aide d'une lumière laser dans le domaine infra-rouge (supérieur à 900 nm).

3. Utilisation selon la revendication 1, pour marquage ou inscription à l'aide d'une lumière laser dans le domaine ultra-violet (en-dessous de 400 nm).

4. Utilisation selon la revendication 2, pour marquage ou inscription avec un laser au Nd-YAG (longueur d'onde 1064 nm).

5. Utilisation selon la revendication 3, pour marquage ou inscription avec un laser à excimère (longueur d'onde 308 nm ou 351 nm).

6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'on utilise comme adjuvant de 0,02 à 4,5 % en masse de phosphate basique de cuivre ou de 0,2 à 2,5 % en masse d'oxyde de molybdène(VI).

7. Procédé d'inscription ou de marquage à l'aide d'une lumière laser de mélanges à mouler, de semi-produits ou de pièces finies en un matériau haut polymère, qui contient de 0,02 à 5 % en masse d'un adjuvant, qui dans le domaine visible du spectre (longueur d'onde 400 nm à 750 nm) n'a pas de couleur propre ou n'a qu'une faible couleur propre, et qui, sous l'action d'une lumière laser, dont la longueur d'onde est extérieure au domaine visible du spectre, donne dans le domaine visible du spectre un marquage ayant un fort contraste de couleur, caractérisé par l'absorption de la lumière laser par l'adjuvant.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par l'absorption d'une lumière laser dans le domaine infrarouge (supérieur à 900 nm) par l'adjuvant.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par l'absorption de la lumière laser dans le domaine ultraviolet (en-dessous de 400 nm) par l'adjuvant.

10. Procédé selon la revendication 8 caractérisé par l'absorption d'une lumière laser provenant d'un laser au Nd-YAG (longueur d'onde 1064 nm) par l'adjuvant.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par l'absorption d'une lumière laser provenant d'un laser

à excimère (longueur 308 nm ou 351 nm) par l'adjuvant.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé par l'absorption de la lumière laser par du phosphate basique de cuivre ou de l'oxyde de molybdène(VI) servant d'adjuvant.
13. Mélange à mouler, semi-produit ou pièce finie en un matériau haut polymère, à l'exception du poly(chlorure de vinyle), contenant de 0,02 à 4,5 % en masse de phosphate basique de cuivre.
14. Mélange à mouler, semi-produit ou pièce finie en un matériau haut polymère, à l'exception du poly(chlorure de vinyle) et du polycarbonate, contenant de 0,2 à 2,5 % en masse d'oxyde de molybdène(VI).

20

25

30

35

40

45

50

55